

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10280037
PUBLICATION DATE : 20-10-98

APPLICATION DATE : 08-04-97
APPLICATION NUMBER : 09089458

APPLICANT : SUMITOMO METAL IND LTD;

INVENTOR : KONDO KUNIO;

INT.CL. : C21D 8/10 B21B 3/00 // C22C 38/00 C22C 38/54

TITLE : PRODUCTION OF HIGH STRENGTH AND HIGH CORROSION-RESISTANT
SEAMLESS SEAMLESS STEEL PIPE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a high strength and high corrosion resistant seamless steel pipe excellent in SSC resistance, having yield stress of a 110 to 155 ksi (758 to 1068 MPa) class and usable for oil wells and various equipment connected thereto.

SOLUTION: In the final stage of hot piercing for a steel pipe contg., by weight, 0.20 to 0.35% C, 0.05 to 0.5% Si, 0.1 to 1.0% Mn, 0.3 to 1.2% Cr, 0.2 to 1.0 Mo, 0.005 to 0.5% sol.Al, 0.005 to 0.5% Ti, 0.0001 to 0.005% B and 0.1 to 0.5% Nb and furthermore contg., at need, V, W, Zr, Ca or the like, it is subjected to working of $\geq 40\%$ at 1000 to 1150°C, is quenched from $\geq 1000^\circ\text{C}$ directly as it is and is tempered. Moreover, the steel pipe having the above compsn. is reheated at 1000 to 1150°C and is subjected to quenching and tempering.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-280037

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 2 1 D 8/10		C 2 1 D 8/10 B
B 2 1 B 3/00		B 2 1 B 3/00 D
// C 2 2 C 38/00	3 0 1	C 2 2 C 38/00 3 0 1 Z
38/54		38/54

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平9-89458	(71) 出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成9年(1997)4月8日	(72) 発明者	柳田 隆弘 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内
		(72) 発明者	大村 朋彦 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内
		(72) 発明者	近藤 邦夫 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 穂上 照忠 (外1名)

(54) 【発明の名称】 高強度高耐食性継目無し鋼管の製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐S S C性にすぐれた降伏応力110～155ksi (758～1068MPa) 級の、油井や関連諸設備に使用できる高強度高耐食性継目無し鋼管の製造方法の提供。

【解決手段】重量%にて、C : 0.20～0.35%、S i : 0.05～0.5%、M n : 0.1～1.0%、C r : 0.3～1.2%、M o : 0.2～1.0%、sol. A l : 0.005～0.5%、T i : 0.005～0.5%、B : 0.0001～0.005%、およびN b : 0.1～0.5%、を含み、他にV、W、Z r、C a等を必要に応じて含有する鋼管の熱間穿孔圧延の最終工程において、1000～1150℃にて40%以上の加工を施した後、そのまま1000℃以上の温度から直接焼入れし、焼戻す758～1068MPaの降伏応力を有する高強度高耐食性継目無し鋼管の製造方法、および上記組成の鋼管を1000～1150℃に再加熱して焼入れし、焼戻すことによる同鋼管の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱間で穿孔および圧延して銅管形状に成形後そのまま直接焼入れし、焼戻しをおこなって所要強度に調質する継目無し銅管の製造方法であって、重量％で、

C : 0.20～0.35％、 Si : 0.05～0.5％、
Mn : 0.1～1％、 P : 0.025％以下、
S : 0.01％以下、 Cr : 0.3～1.2％、
Mo : 0.2～1％、 sol. Al : 0.005～0.5％、
Ti : 0.005～0.5％、 B : 0.0001～0.005％、
Nb : 0.1～0.5％、 V : 0.5％以下、
W : 1.0％以下、 Zr : 0.5％以下、
Ca : 0.01％以下、 Ni : 0.1％以下、
N : 0.01％以下、 O : 0.01％以下を含み、残部はFeおよび不可避免的な不純物からなる銅のビレットを、熱間穿孔および圧延する際の最終の仕上げ圧延段階において、1000～1150℃の温度範囲にて40％以上の加工を施した後、そのまま1000℃以上の温度から直接焼入れし、その後焼戻すことを特徴とする、758～1068MPaの降伏応力を有する高強度高耐食性継目無し銅管の製造方法。

【請求項2】焼入れ焼戻しにより所要強度に調質する継目無し銅管の製造方法であって、重量％で、

C : 0.20～0.35％、 Si : 0.05～0.5％、
Mn : 0.1～1％、 P : 0.025％以下、
S : 0.01％以下、 Cr : 0.3～1.2％、
Mo : 0.2～1％、 sol. Al : 0.005～0.5％、
Ti : 0.005～0.5％、 B : 0.0001～0.005％、
Nb : 0.1～0.5％、 V : 0.5％以下、
W : 1.0％以下、 Zr : 0.5％以下、
Ca : 0.01％以下、 Ni : 0.1％以下、
N : 0.01％以下、 O : 0.01％以下を含み、残部はFeおよび不可避免的な不純物からなる化学組成の銅管を、1000～1150℃に加熱して焼入れをおこない、その後焼戻すことを特徴とする、758～1068MPaの降伏応力を有する高強度高耐食性継目無し銅管の製造方法。

【請求項3】熱間穿孔および圧延する際の最終の仕上げ圧延段階において、1000～1150℃の温度範囲にて40％以上の加工を施した後、400℃以下まで10℃/s以上で冷却した銅管を用いることを特徴とする、請求項2の758～1068MPaの降伏応力を有する高強度高耐食性継目無し銅管の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、油井用のケーシングやチュービング、掘削用のドリルパイプ、輸送用のラインパイプ、さらには化学プラント用配管などに用いられる強度および耐硫化物応力割れ性にすぐれた継目無し銅管の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年のエネルギー事情の逼迫に伴い、これまで敬遠されてきた硫化水素を多く含む原油や天然ガスが活用される情勢になってきており、それらの掘削、輸送、貯蔵などが必要となってきた。その上、油井の深井戸化、輸送効率の向上、さらには低コスト化のために、この分野で用いられる材料、とくに銅管については、これまで以上に高強度化が要求されている。すなわち、従来広く用いられていた降伏応力が80～90 ksi (552～621MPa) の銅管に代わって、最近では110ksi (758MPa) 級が使用されるようになり、さらには125ksi (862MPa) 級以上の要求も高まりつつある。

【0003】一般に、銅材は強度が増すほど応力腐食割れに対し敏感になる。したがって、このような悪化する環境下における使用材料の高強度化に対し、最も大きな課題となるのは耐硫化物応力腐食割れ性(耐SSC性)の改善である。この耐SSC性に対し、従来より検討され一般的に知られている対策は

- 1) 約80％以上のマルテンサイトからなる組織とすること
 - 2) 高纯净度化
 - 3) 高温焼戻し
 - 4) 細粒組織とすること
 - 5) 高降伏比とすることであり、その他の手段としては
 - 6) 低Mn化(偏析の防止)
 - 7) 窒化物形成
 - 8) Zr添加
- などがある。

【0004】銅を焼入れ焼戻しして同じ強度レベルに調質する場合、不完全な焼入れ後低温で焼戻すよりも、十分な焼入れをおこない高温で焼戻す方が、遙かにすぐれた靱性を持つ銅材が得られことはよく知られている。上記の1)と3)は、耐SSC性についても同じ傾向のあることを示している。SSCは、遅れ破壊と同様に水素脆化の一種と考えられ、素地の靱性を高めることは割れ発生の抑止に効果がある。また、割れの起点となる非金属介在物ほどできるだけ少ない方がよく、その原因となるSやOはできるだけ少なくして、2)の高纯净度化を達成させる。4)の細粒組織については、強度が高くなるとその脆性割れは結晶粒単位あるいは粒界単位で進展するので、細粒化すると割れに対する抑止力が増す。その上、細粒化そのものも強度上昇に寄与することから、耐SSC性にすぐれた高強度材としては細粒化にとくに力点が置かれてきた。

【0005】細粒化の手法として一般に用いられるのは、変態、加工変形、加工変形後の再結晶時の粒成長抑止などである。鋳造後の銅塊を熱間にて銅管などに加工する際、必然的に加工変形が加えられ、加工と再結晶の繰り返しにより細粒化される。

【0006】しかし、焼入れは変態点以上に加熱しなければならぬので結晶粒成長が起きやすく、結晶を細粒にしておくには、焼入れ時の加熱温度を低くすることが

望ましい。ところが、細粒であることも、焼入れ温度を低くすることも、焼入れ性を大きく低下させる要因であり、通常の冷却手段では焼入れ時に80%以上がマルテンサイトである組織を確保することが困難となってくる。焼入れ性確保のため合金元素を多量に添加すれば、鋼の加工性を悪くし、さらにコストアップの原因となる。そこで、Nbなど微細な炭素化合物を形成する元素を添加し、再結晶時の粒成長抑止ばかりでなく、焼入れの加熱時の粒成長を抑止する方法が採られることが多い。

【0007】焼入れ焼戻しの熱処理においても、低温焼入れ、二回焼入れあるいは誘導加熱による急速加熱焼入れをおこなうことなど、細粒組織を得るための対策が以前からおこなわれてきた。最近では、省エネルギーおよび工程簡略による低コスト化の観点から、添加元素と合わせ、熱間の圧延加工終了時点の高温から直ちに焼入れをおこなう直接焼入れ法が検討されている。しかしながら直接焼入れ法は、一旦冷却後再加熱して焼入れる通常の方法に比較して、得られる製品の結晶粒径が大きくなりがちである。その対策として、例えば、特開平5-255749号公報には細粒組織を得るために圧延途中で強制冷却し、さらに圧下してからそのまま焼入れする方法、特開平5-271772号公報にはMo、Nb、TiおよびBなどを添加した鋼を熱間の穿孔後の圧延途中で一旦Ar₃以下に冷却して変態させた後、再度加熱して圧延をおこない直接焼入れる方法、などの発明が開示されている。また、PCT-WO-96/36742号公報には、NbとTiを複合添加し、製管後に補熱してから直接焼入れる方法も提示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】これまでに提示された上記のような製造方法は、目標とする強度レベルすなわち降伏応力のレベルは、90ksi (621MPa) が主であった。しかし、110ksi (758MPa) を超えるようになってくると、これらの方法で必ずしも安定して十分な高強度と耐SSC性が得られているとは言い難い。その上、工程簡略化を目的とした直接焼入れの方法も、そこに至るまでに冷却や加熱あるいは圧延加工など余分の工程を必要とし、コストを大きく引き下げるほどの簡略化は、まだ十分には達成されていないようである。

【0009】本発明の課題は、耐SSC性がすぐれた降伏応力が110~155ksi (758~1065MPa) 級の、油井およびそれに関連した諸設備に使用できる高強度高耐食性鋼管を、より合理的に製造する方法の提供にある。

【0010】なお、高強度継目無し鋼管に関しAPI (米国石油協会) 規格がある。これにはC110級ないしはそれ以上の規格は設定されていないが、ここでは、その規格の延長上にあるものとして、強度に応じC110級 (降伏応力110~125ksi (758~862MPa))、C125級 (降伏応力125~140ksi (862~965MPa)) およびC140級 (降伏応力140~155ksi (965~1065MPa)) と仮称することと

し、本発明はこれら高強度の鋼管の製造方法を対象とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、降伏応力が110ksiを超え、しかも耐SSC性のすぐれた高強度の継目無し鋼管をより低コストで製造するための方法に関し、種々の検討を進めた。

【0012】結晶組織の微細化は、前述のように耐SSC性向上に必須とされるが、検討の結果は、降伏応力が110ksi (758MPa) を超える材料になってくると、多少粗粒になったとしても、十分に焼入れをおこない高温で焼戻す方が耐SSC性の改善効果が大きいことが明らかになった。

【0013】焼戻しの温度としては、当面の実用化目標とした降伏応力が125ksi (862MPa) を超える高強度材においても650℃以上が望ましく、できれば680℃以上とすべきであることもわかった。このような高温の焼戻しても十分な強度を確保するには、焼入れ性を向上させ、しかも焼戻し軟化抵抗を増すCrやMoの多量添加が効果的である。しかしながら、Crを多く添加すると硫化水素(H₂S)を含む酸性の水溶液中での腐食速度が増加し、それに伴う吸蔵水素が増して、耐SSC性が劣化してくる。Moについては、多量の添加が針状のMoの炭化物を析出させ、これがSSCの起点となる危険性があり、添加量を増すには限界がある。そこで、これらに代わる強化元素をさらに検討した結果、0.1%を超えるNbの含有が効果的であることを見出した。

【0014】Nbの添加は、結晶粒の成長抑止、すなわち結晶組織微細化に有効であることが知られている。Nb添加による細粒化は、通常0.01%程度の少量の添加で十分な効果を発揮し、多く含有させてもその効果は飽和してしまうので、0.1%までの添加とするのが普通である。ところが0.1%を超えるNbを添加し、その上で1000℃以上の温度から焼入れをおこなうと、高温で焼戻しても焼戻し後の強度を維持でき、しかも耐SSC性がきわめてすぐれた高強度の鋼管用材料が得られたのである。

【0015】Nbをこのように通常より多量に添加することにより得られる効果について、必ずしも明らかではないが次のようないくつかの理由が考えられる。

【0016】SSCは水素脆化の一種であり、硫化水素環境での腐食により生じた水素原子が、鋼に侵入することによって生じる。この水素脆化に関与する水素は、常温程度の温度で鋼中を拡散し得る「拡散性」水素であり、割れ発生の起点となる危険性の大きい応力集中部に、この水素が拡散してきて水素濃度が高くなると割れ発生の限界応力が低下し、SSC感受性が高くなる。

【0017】鋼中の転位や、炭化物、窒化物などの微細析出物は、拡散性水素のトラップサイトとして作用する。ここでいうトラップサイトとは、拡散ができないほ

ど強力に水素を固定するのではなく、鋼中に固溶している水素が、その部分に存在する方がより安定であり、鋼の素地の水素濃度レベルよりは相対的に濃度が高くなる局所的部分のことである。鋼はその組成が同じであれば、硫化水素水環境での表面における腐食の進行はほぼ同じであり、それにより発生する水素量も同じである。発生した水素は、一部は鋼中に侵入し他は水中など外部へ逃げていく。その場合、鋼の素地の水素濃度が低ければ鋼中に取り込まれる比率が増し、高ければその比率は減少する。転位や析出物など水素のトラップサイトが多い鋼では、その部分に水素が偏在するので、侵入した水素量が同じであれば、鋼の素地としての水素濃度は低くなる。したがって、転位や微細析出物の多い鋼、すなわち転位や微細析出物によって強化を計る高強度鋼では、腐食量が同じなら低強度鋼に比較して鋼全体の水素取り込み量が多くなる傾向にある。鋼全体として水素量が多ければ、応力集中部へ凝集する水素が多くなり、その部位の水素濃度がより高くなりやすいので耐SSC性は低下する。

【0018】焼戻し温度を高くすれば、焼入れ時のマルテンサイト変態によって導入された大量の転位が次第に消失していく。高温焼戻しが耐SSC性を向上させる理由の一つは、この拡散性水素のトラップサイトである転位の減少によると推測される。一般に、焼戻し温度の上昇は強度を大幅に低下させるが、Nbを多量に含有させると、高温の焼戻しによる強度低下が抑制できるのである。強度低下の抑制は主として微細な炭化物の析出によるとされており、析出物の分散状態や形態が、Nbの多量添加により変化したものと考えられる。

【0019】微細析出物は、通常上述のように転位と同様水素のトラップサイトとなるが、Nbを0.1%より多く添加した材料を調べてみると、他の元素の場合に比較し、水素吸蔵量が少ない。すなわち、Nbの多量添加による析出物の分散状態や形態の変化は、その水素のトラップサイトとしての作用を減退させる効果もあると推定された。このように、Nbの0.1%以上の添加は、強度を大幅に低下させることなく高温の焼戻しを可能にし、その上、できた析出物も水素吸蔵能力が小さく、鋼への水素吸収を低減させるので、耐SSC性のすぐれた高強度鋼管を得るためにきわめて効果的なのである。

【0020】このようなNb添加の効果は、熱間圧延の最終過程において、1000～1150℃の温度域の断面減少率を40%以上とする加工を施すことによって、さらに向上することも確認された。熱間圧延の最終過程の加工は、このようにNb量が多い場合、Nbの析出物の分散状態に大きく影響するとともに、結晶組織の微細化にも有効に作用し、好結果をもたらす。

【0021】以上のような知見に基づき、さらにその効果を十分発揮できる条件の限界を明らかにして、本発明を完成させた。本発明の要旨は次のとおりである。

【0022】(1) 熱間で穿孔および圧延して鋼管形状に成形後そのまま直接焼入れし、焼戻しをおこなって、所要強度に調質する継目無し鋼管の製造方法であって、重量%で、

C : 0.20～0.35%、	Si : 0.05～0.5%、
Mn : 0.1～1%、	P : 0.025%以下、
S : 0.01%以下、	Cr : 0.3～1.2%、
Mo : 0.2～1%、	sol. Al : 0.005～0.5%、
Ti : 0.005～0.5%、	B : 0.0001～0.005%、
Nb : 0.1～0.5%、	V : 0.5%以下、
W : 1%以下、	Zr : 0.5%以下、
Ca : 0.01%以下、	Ni : 0.1%以下、
N : 0.01%以下、	O : 0.01%以下

を含み、残部はFeおよび不可避の不純物からなる鋼のビレットを、熱間穿孔および圧延する際の最終の仕上げ圧延段階において、1000～1150℃の温度範囲にて40%以上の加工を施した後、1000℃以上の温度から直接焼入れし、その後焼戻すことを特徴とする、758～1068MPaの降伏応力を有する高強度高耐食性継目無し鋼管の製造方法。

【0023】(2) 焼入れ焼戻しにより所要強度に調質する、継目無し鋼管の製造方法であって、重量%で、

C : 0.20～0.35%、	Si : 0.05～0.5%、
Mn : 0.1～1%、	P : 0.025%以下、
S : 0.01%以下、	Cr : 0.3～1.2%、
Mo : 0.2～1%、	sol. Al : 0.005～0.5%、
Ti : 0.005～0.5%、	B : 0.0001～0.005%、
Nb : 0.1～0.5%、	V : 0.5%以下、
W : 1%以下、	Zr : 0.5%以下、
Ca : 0.01%以下、	Ni : 0.1%以下、
N : 0.01%以下、	O : 0.01%以下

を含み、残部はFeおよび不可避の不純物からなる化学組成の鋼管を、1000～1150℃に加熱して焼入れをおこない、その後焼戻すことを特徴とする、758～1068MPaの降伏応力を有する高強度高耐食性継目無し鋼管の製造方法。

【0024】(3) 熱間穿孔および圧延する際の最終の仕上げ圧延段階において、1000～1150℃の温度範囲にて40%以上の加工を施した後、400℃以下まで10℃/s以上で冷却した鋼管を用いることを特徴とする、上記(2)の758～1068MPaの降伏応力を有する高強度高耐食性継目無し鋼管の製造方法。

【0025】

【発明の実施の形態】

1、化学組成

以下の化学組成の「%」は、すべて重量%である。

【0026】C : 0.20～0.35%、Cは焼入れによる強度を確保するために必要な元素である。その含有量は0.20%未満では焼入れ硬さが不足し、焼戻し後に必要とする高強度が得られない。0.35%を超えると炭化物が増加

し、耐SSC性が低下してくるので、0.20~0.35%とする。Cの上限は、望ましくは0.30%までである。

【0027】Si:0.05~0.5%、Siは鋼の脱酸に必要な元素であり、焼戻軟化抵抗を高め耐SSC性を向上させる元素であるが、過剰に含有すると鋼を脆化させる。脱酸と耐SSC性の向上の目的からは、0.05%以上の含有が必要であるが、0.5%を超えると靱性が低下し、かえって耐SSC性を低下させるので、0.05~0.5%とする。なお上限は望ましくは0.3%である。

【0028】Mn:0.1~1%、Mnは、Sによる熱間脆性を抑止するために必要な元素であり、また、焼入れ性向上効果もある。それらの目的からは0.1%以上の含有が必要であるが、1.0%を超えると靱性が低下し、とくに耐SSC性を低下させるので、0.1~0.5%とする。Mnの上限は望ましくは0.3%である。

【0029】Cr:0.3~1.2%、Crは焼入れ性を確保して強度を上昇させるとともに耐SSC性を向上させる。本発明の目標とする降伏応力110ksi(758MPa)以上の鋼にするには、0.3%未満では焼入れ性改善効果が不十分であり、1.2%を超えると硫化水素を含む環境において腐食速度が増加し、それに伴う吸蔵水素濃度の増加を招いて耐SSC性を劣化させるので、0.3~1.2%とする。望ましくは、0.5~0.8%である。

【0030】Mo:0.2~1%、MoはCrと同様、焼入れ性を向上させるとともに、焼戻し軟化抵抗を高める効果がある。焼戻し温度を高くできれば耐SSC性が向上する。Moの含有量は0.2%未満ではその効果が充分でない。しかし、1%を超えると針状のMo炭化物が析出し、これは応力集中係数が高くSSCの起点となって耐SSC性を悪くするため、0.2~1%とする。望ましくは、0.3~0.8%である。

【0031】sol.A1(酸可溶A1):0.005~0.5%。A1は鋼の脱酸に必要な元素である。鋳片の健全性を十分確保するための溶湯への添加の結果、sol.A1として鋼中に含有されるが、0.005%未満では鋳片に欠陥が残る。しかし、0.5%を超えると、介在物が多くなって靱性が低下する。また、油井管用継目無鋼管ではその管端に接続用のネジを切ることが多いが、A1が多いとネジ切り部に欠陥が発生しやすくなる。したがって、sol.A1の含有量は0.005~0.5%とする。

【0032】Ti:0.005~0.5%。

Tiは鋼中の不純物であるNをTiNとして固定する目的で添加する。また、N固定に必要なより過剰のTiは、炭化物となって微細に析出し、焼戻し軟化抵抗を高める効果がある。Nの固定は、BNの形成を抑止し、Bを固溶状態に維持して十分に焼入れ性を高めるためである。0.005%未満ではその効果が十分得られず、0.5%を超えると靱性を劣化させる悪影響が現れるので、Tiの含有量は0.005~0.5%とした。

【0033】B:0.0001~0.005%。

Bは微量で焼入れ性を向上させ、特に厚肉材の耐SSC性を改善する。0.0001%未満ではその焼入れ性向上効果は得られず、0.005%を超えると靱性および耐SSC性が大きく低下するので、Bの含有量は0.0001~0.005%とする。

【0034】Nb:0.1~0.5%、Nbは本発明において、もっとも重要な役割を果たす元素である。すなわち、加熱時の粒成長を抑えて高温からの焼入れを可能にし、焼入れ後の焼戻し軟化抵抗を著しく高め、高温の焼戻し温度においても十分な強度を維持することを実現させるのである。このような効果を得るには、少なくとも0.1%以上の含有が必要であり、0.1%未満では、耐SSC性に望ましい高温焼戻(650℃以上)後に、高強度を確保することが困難である。

【0035】一方、0.5%を超えると靱性が低下することに加え、所要強度に調整するための焼戻し温度が A_1 変態点を超えてしまうことがある。したがって、含有範囲を0.1~0.5%に限定する。望ましいのは0.2~0.4%である。

【0036】V:0.5%以下、Vは添加しなくてもよいが、焼戻し時に微細な炭化物として析出して焼戻し軟化抵抗を高めるので、必要により含有させる。とくにNbとともに含有させると耐SSC性が向上する。添加によりその効果を発揮させるには、少なくとも0.005%以上の含有が望ましい。ただし添加しすぎると靱性が低下するので、多くても0.5%までとする。

【0037】W:1.0%以下、Wは添加しなくてもよいが、Moと同様焼入れ性を向上し、焼戻し軟化抵抗を高める効果があるので、必要により含有させる。添加によりその効果を発揮させるには、少なくとも0.005%以上の含有が望ましい。しかし、1.0%を超える含有は効果が飽和するばかりでなく、偏析して耐SSC性を悪くすることがあるので、その含有量は1.0%までとする。

【0038】Zr:0.5%以下、Zrは高価な元素でもあり、添加しなくてもよいが、含有させると降伏応力を上昇させ、結果として耐SSC性が向上する。これは局部降伏時の加工硬化を小さくする効果によると解釈される。明らかな効果を得るためには、少なくとも0.005%の含有が望ましいが、多すぎると介在物が増加し靱性を悪くするようになるので、添加する場合、含有量の上限は0.5%とする。

【0039】Ca:0.01%以下、Caは添加しなくてもよいが、耐SSC性を向上させることがあるので、必要により含有させる。これは鋼中のSと反応し硫化物を形成することによって、その介在物の形状を改善し、割れの起点の応力集中源となることを回避させる効果によると考えられる。含有させる場合、その効果を得るためには少なくとも0.0001%以上の含有が望ましいが、多すぎると鋼表面に地疵などの欠陥を生ずることがあるので、多くとも0.01%までとする。

【0040】不可避的不純物：Feおよび上記の各合金成分以外の不可避的不純物の混入は、銅の性能を悪くするので少なれば少ないほどよい。とくに上限を規制することが必要な元素としては、Sは硫化物系介在物を形成して耐食性を悪くし、耐SSC性も劣化させるので0.01%以下とし、Pは強度が上昇すると耐SSC性を大きく劣化させるようになるので0.025%以下とすべきである。Niは本発明の組成範囲の銅では耐SSC性を悪くするので0.1%以下に規制する。また、NおよびOはいずれも靱性および耐SSC性を低下させるので、ともに0.01%以下とする。

【0041】2、製造条件

熱間加工、すなわち穿孔からそれに引き続く圧延における、ビレットの加熱温度は、通常1100～1300℃であるが、本発明の方法の場合、析出するNbCの分散状態を制御するという観点から高い方が好ましい。ただし、高温にすることは加熱設備や加工設備の面で制限されるので、望ましい温度は1150～1250℃である。

【0042】熱間圧延の最終段階において、1000～1150℃の温度範囲での断面圧縮率を40%以上とする。これは、1150℃に至るまでの加工度の大小は、加工後直ちに再結晶が進むため、結晶組織の微細化には効果が少なく、1000℃を下回る温度での加工は、Nbを多量に添加する本発明の銅の場合、焼入れ後の硬さのばらつきや、冷却後の銅管の変形を大きくするおそれがあるからである。またこの温度範囲での断面圧縮率が40%未満の加工は、細粒の組織が得られず耐SSC性が不十分となる。

【0043】圧延の最終段階を終えた後、直ちに焼入れる。この場合の焼入れ温度は、1000℃以上とする。焼入れの上限温度はとくには定めないが、1150℃以下での加工が40%以上必要なので、自ずから限界がある。1000℃を下回る温度からの焼入れは、耐SSC性のよいものが得にくい。これは、NbCなどの析出物の分散状態が好ましくないことや、十分な焼入れ状態が得られないことによる。この焼入れ温度は、望ましくは1050℃以上である。

【0044】1000℃以上からの焼入れは、上記の圧延後直ちにおこなう直接焼入れがよいが、一旦(650℃以下、ないしは室温程度まで)冷却された銅管を1000～11

50℃に再加熱して、焼入れをおこなってもほぼ同様な効果が得られる。ここでの焼入れの再加熱温度は、温度が高くなりすぎると結晶粒が粗大化するので1150℃までとする。なおこの場合、本発明で定める化学組成としたビレットを用いて製管した銅管であればよいが、熱間圧延の最終段階にて、1000～1150℃の温度範囲での断面圧縮率を40%以上とし、その後400℃までの冷却を10℃/s以上の冷却速度とすれば、さらに効果的に耐SSC性を向上させることができる。これは、NbCなどの析出物の形態をより好ましい状態にできるためである。圧延後の冷却速度が速くなりすぎ、焼入れ状態となってもその効果は変わらないが、不均一な冷却により銅管が変形することもあるので、冷却速度は焼きが入らない程度にとどめることが好ましい。なお、望ましい冷却速度は20℃/s以上である。

【0045】焼戻し条件は、所定の強度に調整するという目的からとくには定めないが、上述のような条件にて焼入れが完了した場合、所要強度に調整し、かつすぐれた耐SSC性を得るには650℃以上の焼戻しが必要になる。しかし、より好ましいのは、680℃以上の焼戻し温度で所要強度が得られるようにすることである。

【0046】

【実施例】

〔実施例1〕表1に示す化学組成の銅を150kgの真空溶解炉を用いて溶製した。銅記号A～D、E～H、IとJ、KとL、およびM～Oは、それぞれ同一溶解チャンスに分湯したものであり、特定の合金元素を鋳込み直前に添加して組成を調整している。得られた鋳塊を鍛造し、厚さ50mm、幅80mm、長さ250mmの圧延用ビレットとした。これらのビレットを、銅管の加工工程ないしは仕上げ圧延の加工度の条件に合わせて、1250℃に加熱し、50%の粗圧延加工後、1150℃を下回る温度域にて、仕上げ圧延し、圧延後直ちに焼入れをおこなった。ここで、各銅試料とも圧延終了時の温度、すなわち焼入れ温度が1020～1050℃となるようにした。焼入れ後、成分および所要強度に応じて温度を変化させ焼戻した。これらの銅試料ごとの試験条件は、表2にまとめて示す。

【0047】

【表1】

表 1

鋼記号	化 学 組 成 (%)																	摘 要
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	sol.Al	Ti	B	V	W	Zr	Ca	N	O	
A	0.23	0.10	0.45	0.008	0.0009	0.51	0.32	*0.05	0.025	0.015	0.0008	—	—	—	—	0.0038	0.0024	比較例
B	0.23	0.10	0.45	0.008	0.0009	0.51	0.32	0.20	0.025	0.015	0.0008	—	—	—	—	0.0039	0.0025	本発明例
C	0.22	0.10	0.45	0.008	0.0009	0.51	0.32	0.35	0.025	0.015	0.0008	—	—	—	—	0.0037	0.0026	〃
D	0.23	0.10	0.45	0.008	0.0009	0.51	0.32	*0.52	0.025	0.015	0.0008	—	—	—	—	0.0038	0.0029	比較例
E	0.25	0.10	0.35	0.007	0.0008	1.02	0.48	*0.09	0.028	0.018	0.0012	0.035	0.14	0.32	0.0012	0.0074	0.0032	〃
F	0.25	0.15	0.35	0.007	0.0008	1.03	0.49	0.19	0.027	0.018	0.0011	0.035	0.14	0.32	0.0013	0.0077	0.0035	本発明例
G	0.25	0.15	0.35	0.007	0.0008	1.03	0.49	0.41	0.026	0.018	0.0012	0.034	0.14	0.32	0.0013	0.0079	0.0036	〃
H	0.24	0.15	0.35	0.007	0.0008	1.03	0.48	*0.60	0.027	0.018	0.0012	0.034	0.14	0.32	0.0012	0.0084	0.0039	比較例
I	0.33	0.15	0.30	0.009	0.0009	0.62	0.88	0.12	0.032	0.025	0.0005	0.150	—	—	—	0.0038	0.0024	本発明例
J	*0.38	0.25	0.30	0.009	0.0009	0.62	0.88	0.12	0.032	0.025	0.0006	0.150	—	—	—	0.0038	0.0024	比較例
K	0.27	0.25	0.54	0.012	0.0011	0.99	0.72	0.20	0.042	0.032	0.0007	—	0.42	—	—	0.0054	0.0018	本発明例
L	0.27	0.35	0.54	0.012	0.0011	*1.25	0.72	0.20	0.042	0.032	0.0007	—	0.42	—	—	0.0055	0.0019	比較例
M	*0.18	0.35	0.72	0.005	0.0006	0.74	0.73	0.42	0.015	0.014	0.0008	—	—	—	0.0024	0.0038	0.0024	〃
N	0.23	0.40	0.72	0.005	0.0006	0.74	0.73	0.42	0.015	0.014	0.0008	—	—	—	0.0023	0.0038	0.0024	本発明例
O	0.23	0.40	0.72	0.005	0.0006	0.74	*1.05	0.42	0.015	0.014	0.0008	—	—	—	0.0022	0.0038	0.0024	比較例
P	0.32	0.40	0.55	0.005	0.0006	0.32	0.50	0.42	0.064	0.018	0.0015	—	—	0.46	—	0.0044	0.0019	本発明例

注) *印は本発明範囲外であることを示す。

【0048】

【表2】

表 2

試験番号	鋼記号	仕上圧延加工度 (%)	高接焼入温度 (°C)	焼戻し温度 (°C)	鋼管強度		耐SSC性	摘 要
					降伏点 (ksi)	引張強さ (ksi)		
1	*A	70	1020	640	119	132	破 断	比較例
2	B	70	1020	690	121	135	良 好	本発明例
3	C	70	1020	720	122	137	良 好	〃
4	*D	70	1020	760	122	145	破 断	比較例
5	*E	70	1020	660	129	140	破 断	〃
6	F	70	1020	680	131	141	良 好	本発明例
7	G	70	1020	740	128	139	良 好	〃
8	*H	70	1020	760	130	146	破 断	比較例
9	I	70	1020	700	147	160	良 好	本発明例
10	*J	70	1020	700	148	161	破 断	比較例
11	K	70	1020	720	130	144	良 好	本発明例
12	*L	70	1020	720	135	148	破 断	比較例
13	*M	70	1020	740	126	145	破 断	〃
14	N	70	1020	740	129	145	良 好	本発明例
15	*O	70	1020	750	146	167	破 断	比較例
16	P	70	1020	700	148	162	良 好	本発明例
17	B	* 30	1050	680	112	123	破 断	比較例
18	B	40	1050	680	111	121	良 好	本発明例
19	B	50	1050	680	116	127	良 好	〃
20	B	60	1050	680	114	125	良 好	〃
21	I	* 30	1050	700	126	138	破 断	〃
22	I	40	1050	700	126	137	良 好	本発明例
23	I	50	1050	700	131	142	良 好	〃
24	I	60	1050	700	130	145	良 好	〃

注) *印は本発明範囲外

【0049】得られた各鋼板試験板から、圧延方向に平行にJIS-14B号試験片を採取し、引張り強度を測定し

た。また、耐SSC性の評価は、NACE TM-0117 Method Aに準拠した方法でおこなった。すなわち、試験の板厚

中心部から圧延方向に平行に、直径6.35mm、長さ25.4mmの平行部を有する丸棒試験片を採取し、1気圧の硫化水素で飽和した5%酢酸-5%食塩の水溶液中における定荷重試験である。負荷応力は実降伏応力の80%、温度は25℃にて、720時間荷重を印加した状態で試験を継続し、その間に破断しなかった場合を、耐SSC性良好と判定した。

【0050】試験結果を表2に合わせて示す。ここで、試番1～4、または試番5～8は、Nbの含有量の影響を比較したものであるが、試番1または試番5は、Nb含有量が本発明の定める範囲よりも低く、所要強度を得るためには焼戻し温度を十分高くすることができず、耐SSC性がよくない。また試番4または試番8は、Nb含有量が本発明範囲より多すぎる場合であるが、所要強度にするには、焼戻し温度が A_{c1} 変態点を超過してしまい、これもまた耐SSC性悪くする原因となっている。試番10、12、13、および15は、C量、Cr量またはMo量などが本発明で定める範囲から逸脱しており、製造条件は熱間圧延の仕上げ過程にて40%以上の加工および1000℃以上の高温からの焼入れとし、焼戻し後所要強度が得られても、耐SSC性は不十分である。また、試番17～20、ま

たは試番21～24は、仕上げ圧延の1150℃を下回る温度範囲での圧下率を変えた効果を見たものである。鋼の組成としては、いずれも本発明範囲に入るものであるが、圧延加工度が40%を下回る試番17、または21は、いずれも耐SSC性がよくない結果となっている。これらの結果の比較から分かるように、本発明の定める方法にて製造された場合、いずれもすぐれた耐SSC性を示している。

【0051】(実施例2)表1に示した組成の鋼により、実施例1と同様、厚さ50mm、幅80mm、長さ250mmの圧延用ビレットを用いて、鋼管の加工工程ないしは仕上げ圧延の加工度の条件に合わせて、1250℃加熱、50%の粗圧延加工後、1150℃を下回る温度域にて、70%または50%の圧下率の仕上げ圧延をおこない、1020℃以上の温度で圧延終了後室温にまで放冷した。400℃までのまでの平均冷却速度は、一部を除き、いずれも約20℃/sであった。得られた鋼板を再加熱し、焼入れ焼戻しをおこなった。これらの熱処理の温度条件を表3に示す。

【0052】

【表3】

表 3

試験 番 号	鋼 記 号	仕上 圧延 加工度 (%)	圧延 終了 温度 (℃)	※ 冷却 速度 (℃/s)	再加熱 焼入 温度 (℃)	焼戻し 温度 (℃)	鋼管強度		耐SSC 性	備 考
							降伏点 (ksi)	引張強さ (ksi)		
25	*A	70	1020	20	1050	640	120	134	破断	比較例
26	B	70	1020	20	1050	670	122	130	良好	本発明例
27	C	70	1020	20	1050	700	118	135	良好	〃
28	*D	70	1020	20	1050	740	115	131	破断	比較例
29	*E	70	1020	20	1050	640	130	141	破断	〃
30	F	70	1020	20	1050	660	136	147	良好	本発明例
31	G	70	1020	20	1050	720	134	142	良好	〃
32	*H	70	1020	20	1050	740	130	145	破断	比較例
33	I	70	1020	20	1050	680	148	162	良好	本発明例
34	*J	70	1020	20	1050	680	148	163	破断	比較例
35	K	70	1020	20	1050	700	130	142	良好	本発明例
36	*L	70	1020	20	1050	700	134	150	破断	比較例
37	*M	70	1020	20	1050	640	136	148	破断	〃
38	N	70	1020	20	1050	720	130	146	良好	本発明例
39	*O	70	1020	20	1050	740	147	169	破断	比較例
40	P	70	1020	20	1050	680	151	164	良好	本発明例
41	B	50	1050	20	*980	660	127	140	破断	比較例
42	B	50	1050	20	1050	680	126	142	良好	本発明例
43	B	50	1050	20	1100	680	125	140	良好	〃
44	B	50	1050	20	*1160	700	126	142	破断	比較例
45	I	50	1050	20	*980	680	140	152	破断	〃
46	I	50	1050	20	1050	700	141	155	良好	本発明例
47	I	50	1050	20	1100	700	142	152	良好	〃
48	I	50	1050	20	*1160	720	140	153	破断	比較例
49	B	70	1020	5	1050	640	121	132	破断	本発明例
50	C	70	1020	8	1050	680	121	139	良好	〃

注) *印は本発明範囲外

※: 1000℃ > 400℃の間の平均冷却速度

【0053】熱処理後の板試験片から、実施例1と同様に

して引張り強度を測定し、耐SSC性を評価した。結果

も表3に合わせて示す。試番25～40は、実施例1の試番1～16が直接焼入れで試作されたものであるのに対し、同じ材料を再加熱して焼入れたものである。これから分かるように、再加熱した場合でも、本発明で定める化学組成範囲にあるものは、高温からの焼入れ、および高温の焼戻しによって、すぐれた耐SSC性が得られることがわかる。また、試番41～44、または試番45～48は、本発明範囲に入る化学組成の鋼により、加熱温度を変えて焼入れ、焼戻しをおこなったものであるがあるが、焼入れの加熱温度が高すぎ、または低すぎて本発明範囲を逸脱する場合、耐SSC性はよくないことが明らかであ

る。なお、試番49および50は、圧延後の冷却を保温して緩冷したものであるが、結果がやや不安定となる。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、耐SSC性がすぐれた降伏応力が110～155ksi (758～1068MPa) 級の、油井およびそれに関連した諸設備に使用できる高強度高耐食性継目無し鋼管が、Nbを多めに添加し、高温から焼入れるという簡易な手段により、圧延直後の直接焼入れ、または再加熱焼入れで容易に製造可能となり、これらの鋼管を高い生産性で安価に提供することができる。

